

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-165253

(43)Date of publication of application : 17.07.1991

(51)Int.Cl.

G01N 27/409

(21)Application number : 01-305453

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 24.11.1989

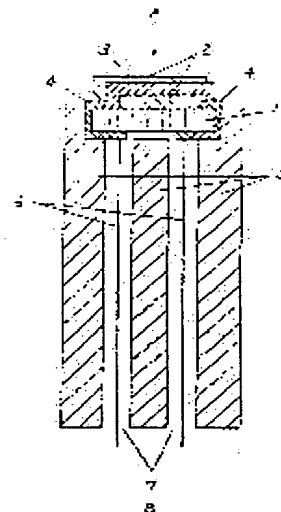
(72)Inventor : TACHIBANA KOICHI
TOYOGUCHI YOSHINORI

(54) OXYGEN SENSOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve a thermal impact characteristic and to obtain stable characteristics by forming a gas sensitive part consisting of a thin film on a porous base body which is strong to thermal impact.

CONSTITUTION: Yttria-stabilized zirconium has a good electrical conductivity and is stable in a reducing atmosphere and is, therefore, most generally used as a solid electrolyte for an oxygen sensor. The sintered body of the yttria-stabilized zirconia is, however, poor in the thermal impact resistant characteristic and the sintered body thereof is sometimes broken down when exposed to an abrupt temp. change. The oxygen ion conductive solid electrolete 3, such as yttria-stabilized zirconia is, thereupon, made into a thin film and this thin film is laminated together with an electrode 2 on the porous base body 1 strong to the thermal impact, by which the gas sensitive part is formed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-165253

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)7月17日

G 01 N 27/409

6923-2G G 01 N 27/58

B

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑭ 発明の名称 酸素センサ

⑰ 特 願 平1-305453

⑱ 出 願 平1(1989)11月24日

⑲ 発 明 者 立 花 弘 一 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑲ 発 明 者 豊 口 吉 徳 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
 ⑲ 代 理 人 弁理士 栗野 重孝 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

酸素センサ

2. 特許請求の範囲

(1) 耐熱衝撃性に優れる材料からなる多孔質基体上に、第1電極、酸素イオン導電性固体電解質及び第2電極を順次積層した構成になる感ガス部を形成したことを特徴とする酸素センサ。

(2) 少なくとも一方の電極が一般式 $L_{n-1-x}A_xC_{1-x-y}Me_xO_{1-\delta}$ (L_n はLa, Ce, Pr, Nd, から選択される少なくとも一種の元素、AはSr, Ca, Baから選択される少なくとも一種の元素、MeはNi, Fe, Mn, Cr, Vから選択される少なくとも一種の元素、 $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, δ は酸素欠損量) で表わされるペロブスカイト型複合酸化物からなることを特徴とする請求項1記載の酸素センサ。

(3) 電極材料に $SrMe'O_x$ (Me'はTi, Zr, Hfから選ぶ少なくとも一種の元素) を前記ペロブスカイト型複合酸化物に対して0~80

mol%、望ましくは40~70mol%添加することを特徴とする請求項1または2記載の酸素センサ。

(4) 電極材料に少なくとも一種の白金族元素を前記ペロブスカイト型酸化物に対して添加することを特徴とする請求項1、2または3記載の酸素センサ。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、各種燃焼機器、ボイラー、自動車等に用い、燃焼排ガスなどの被測定ガス中にて燃焼の当量点を検出し、適正な燃焼状態を維持するために用いる酸素センサに関するものである。

従来の技術

従来、この種のセンサとしては、酸素イオン導電性固体電解質であるイットリア安定化ジルコニアの焼結体に一對の白金電極を設けた構造のものがある。該センサは酸素濃淡電池方式をとり、燃焼の当量点(理論空燃比)を境に生じる酸素分圧の急変にともなって大きな起電力変化が得られる

ものとなっている。

発明が解決しようとする課題

イットリア安定化ジルコニアは導電性がよく、しかも還元雰囲気でも安定であるため、酸素センサ用固体電解質として最も一般的に用いられている。しかし、イットリア安定化ジルコニアの焼結体は一般に耐熱衝撃特性が悪く、急激な温度変化に曝されると焼結体が破壊されることがある。従って、このような環境条件ををともなう用途にこの種のセンサを使用するのは適していない。

本発明はこの課題に鑑みてなされたものであって、熱衝撃に強く、長期間にわたって安定した特性を発揮する酸素センサを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

本発明の酸素センサにおいてはイットリア安定化ジルコニア等の酸素イオン導電性固体電解質を薄膜化し、熱衝撃に強い多孔質の基体上に電極と共に積層した感ガス部を形成するものである。

対の電極2のうち、第1電極は多孔質基板1および連通孔7を通して雰囲気Bに接しており、第2電極は雰囲気Aに接している。なお雰囲気AとBは図示していない隔壁により相互に分離されている。一方、比較のため、 $8\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3 - 92\text{mol}\% \text{ZrO}_2$ からなる酸素イオン導電性固体電解質のディスク状の緻密な焼結体(7mmφ、0.5mm t)に、一対の白金電極ををスパッタ蒸着によって付着形成したセンサ素子を前記実施例同様に支持体に固定したセンサを作製し、従来例として用いた。

以上のようにして作製したセンサを用いてセンサの初期特性及び耐熱衝撃特性を評価した。まず、実施例および従来例のセンサの初期の出力特性を測定した。センサを電気炉中に設置し温度制御を行なった。センサ素子温度は400~800℃の範囲で所定の温度に設定した。そして雰囲気Bを基準ガス雰囲気とし、空気を所定の流量で送給し、一方の雰囲気Aを被検ガス雰囲気として、各種酸素分圧に調整したガスを送給した。そして、電極

作用

本発明になる酸素センサにおいては、熱衝撃に強い多孔質の基体上に薄膜からなる感ガス部を形成しているため、熱衝撃特性が向上し長期にわたり安定した特性を示す。

実施例

第1図は本発明になるセンサの一実施例を示す模式的断面図である。1は多孔質のムライト質基板(7mmφ×0.5mm t、平均気孔径0.1μm)、2は化学式 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ で表わされるペロブスカイト型複合酸化物をスパッタ蒸着によって付着させて形成した電極(約1.5μm t)、3はスパッタ蒸着によって付着させた $8\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3 - 92\text{mol}\% \text{ZrO}_2$ からなる酸素イオン導電性固体電解質膜(約5μm t)、4は予め形成したリード取り出し用白金電極、5は耐熱性を有する緻密なチューブ状のセンサ支持体、6は電極リード線、7は雰囲気B用の連通孔である。センサ素子は支持体の先端に耐熱シール剤で固定してある。センサ素子の一

間に生ずる起電力を測定し、第2図(a)、(b)のグラフに示したような結果を得た。この結果、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ は電極として正常に機能し、本発明になるセンサは優れた出力特性を示すことが明らかになった。特に、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 電極を有するセンサは400℃の低温でもほぼ理論値に近い起電力を示した。 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ は優れた導電性を有し、しかも高い酸化還元触媒活性を有しているため、低温においても電極反応速度が大きく、電極反応がスムーズに進むためと考えられる。

なお、ほぼ理論値に近い起電力が得られたことから、多孔質基板を用いてもガスの透過はほとんど無視できることも明らかとなった。一方、従来型のセンサの場合には500℃以下で起電力が小さくなる傾向がみられた。白金の場合、ペロブスカイト型酸化物に比べて低温での電極反応速度が小さくなるため、理論起電力が得られなくなると考えられる。

次に、本センサの熱的安定性を確認するために熱衝撃試験を行なった。実施例及び従来例のセンサを電気炉中で900℃で15min保持した後、ただちに取り出し、約10℃の空気を吹き付けて強制的に冷却した。20個ずつのセンサについて計10回くり返し試験を行なった結果、従来例のセンサでは、約半数の11個において固体電解質基板に亀裂が生じた。これに対して実施例のセンサは20個とも異常が認められなかった。外観上異常が認められなかったセンサについて、前記同様の方法で800℃における出力特性を測定した。測定結果を初期の出力特性と共に第3図(a)、(b)に示した。実施例のセンサの起電力はほぼ理論値に近い値を示し、熱衝撃試験によるセンサ素子の劣化がほとんどないことが明らかになった。しかし、従来例のセンサの出力特性においては、起電力の低下が認められた。この理由は、白金の焼結が進んだために触媒活性が低下し、その結果電極機能が低下したことによると考えられる。

一般に、激しい温度変化をとまなう燃焼機器に

おいては、センサは熱的にも機械的にも安定した特性を要求されるが、本発明になるセンサは、この要求を満足する優れた特性を有することが明らかになった。

以上の実施例では電極材料としてペロブスカイト型酸化物を用いた場合について述べた。LnとしてLaを、AとしてSrを、MeとしてFeを用い、かつ $x=0.65$ 、 $y=0.3$ とした場合について示したが、LnがCe、Pr、Ndの場合、もしくはLa、Ce、Pr、Ndの内二種以上の元素になる場合、AがCa、Baの場合、もしくはSr、Ca、Baの内二種以上の元素になる場合、MeがNi、Mn、Cr、Vの場合、もしくはNi、Fe、Mn、Cr、Vの内二種以上の元素になる場合、あるいは他の組成比の場合にも同様の結果が得られた。さらに、電極材料に $SrMe'O_3$ を添加した場合、また微量の白金族元素を添加した場合には、電極特性の均一性を損なう事なく酸素の酸化還元触媒能を高める効果を示す。そして、 $SrMe'O_3$ の混合量は、ペロブス

カイト型複合酸化物に対して80mol%以下（望ましくは40～70mol%）が好ましい。

また、多孔質基体を用いることの優位性を判断するために、電極材料としてペロブスカイト型酸化物に替えて白金を用いたセンサ素子を作製して前記同様の熱衝撃試験を行った。その結果、前記従来例同様に、白金の焼結に起因すると考えられる起電力の低下が認められたものの素子の破壊はなく、熱衝撃に対する多孔質基体を用いることの優位性が明らかになった。

また、実施例として、多孔質基体としてはムライト質材料を、酸素イオン導電性固体電解質としては8mol% Y_2O_3 —92mol% ZrO_2 をそれぞれ用いたが、同様の機能を有するものであればこれに限定するものではない。センサ形状も実施例に限定するものではなく、発明の主旨に反しない限り任意の形態をとり得るものである。センサの作製法も実施例に限らず、真空蒸着、印刷、溶射その他の公知の方法を用いることができる。

発明の効果

以上のように、本発明になる酸素センサは極めて優れた特性を有し、長期間にわたって信頼度の高いセンサとして用い得るものである。

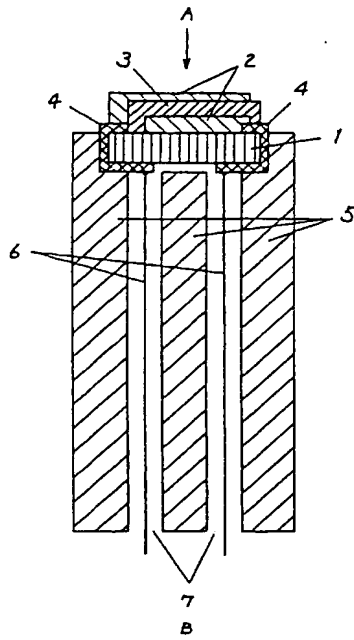
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例になる酸素センサの模式的断面図。第2図(a)、(b)はそれぞれ実施例及び従来例のセンサの出力特性を示す図。第3図(a)、(b)はそれぞれ実施例および従来例のセンサの熱衝撃試験後の出力特性を示す図である。

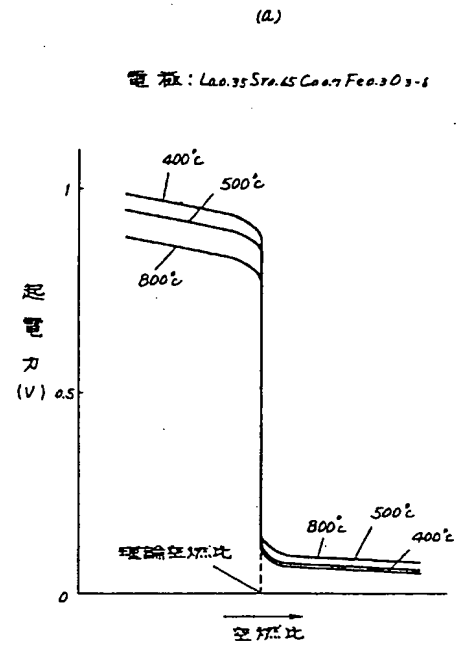
1…多孔質基体 2…電極 3…酸素イオン導電性固体電解質 4…リード取り出し用電極 5…孔

代理人の氏名 弁理士 栗野重孝 ほか1名

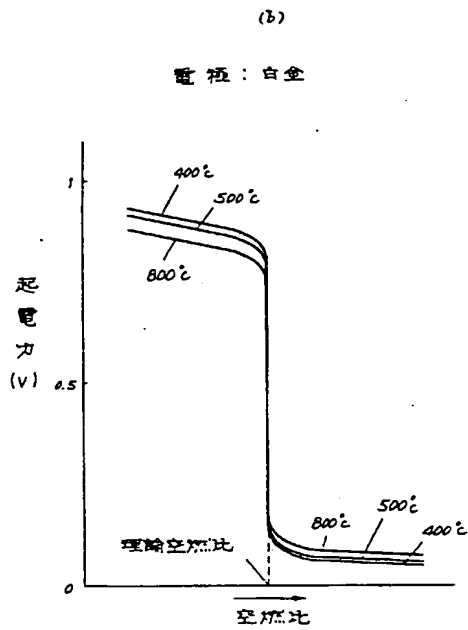
第 1 図



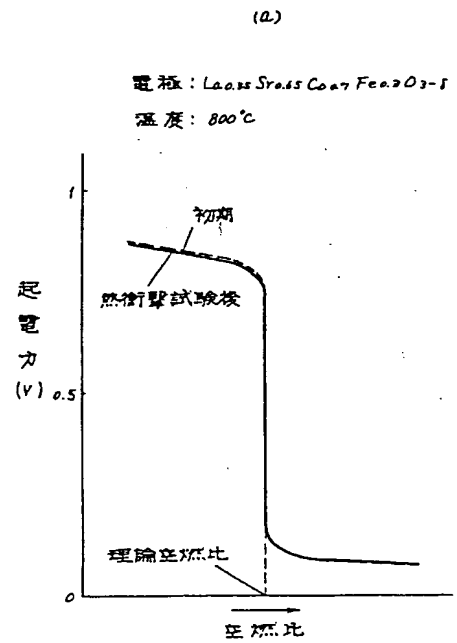
第 2 図



第 2 図



第 3 図



第 3 図

